

## **Batterie, insbesondere Mikrobatterie, und deren Herstellung mit Hilfe von Wafer-Level-Technologie**

Die vorliegende Erfindung betrifft Mikrobatterien, d.h. Batterien mit so geringen  
5 Abmessungen, dass sie z.B. auf Leiterplatten und elektronischen Schaltelementen Platz  
finden können, sowie Verfahren zu ihrer Herstellung. Die Batterien sind aus gängigem  
Folienmaterial für Kathode, Separator/Elektrolyt und Anode aufgebaut und mit Hilfe von  
Schritten kontaktiert und verkapselt, die der Wafer-Level-Packaging-Technologie  
entstammen.

10 Mikroelektronische Systeme werden immer kleiner. Um die Miniaturisierung  
voranzutreiben und Kosten zu senken, werden vollständige elektronische Systeme auf  
einem Chip hergestellt oder solche Chips dreidimensional übereinander gestapelt. Neue  
Anwendungen und Funktionen (Elektronische Körner: eGrain, smart dust und  
15 dergleichen) sind möglich, wenn diese Chips über eine eigene Energieversorgung  
verfügen. Zunehmend werden auch MEMS, das heißt elektronische Mikrosysteme mit  
mikromechanischen Komponenten, Sensoren, Aktoren als autonome Komplettsysteme  
entwickelt, die demzufolge eine in den Abmessungen und Parametern angepasste  
Batterie benötigen.

20 Kleine Batterien in den gemäß der vorliegenden Erfindung vorzugsweise herstellbaren  
Abmessungen (von unter 10mm, vorzugsweise unter 3mm Durchmesser bzw.  
Länge/Breite und in einer Dicke zwischen ca. 0.5 und 10 mm oder in jeder Dimension)  
und Kapazitäten zwischen vorzugsweise ca. 1 und 100 mAh werden bisher nur als  
25 Knopfzellen hergestellt. Eine weitere Miniaturisierung ist mit dieser Technologie jedoch  
nicht möglich. Auch die volumenbezogene Energiedichte ist bei Abmessungen von  
wenigen Millimetern klein, da das Metallgehäuse und die Dichtung viel Platz einnimmt.  
Die wirtschaftliche Integration in Mikrosysteme ist nicht gegeben. Eine direkte  
Verbindung zwischen Knopfzelle und Halbleiterchip ist nicht möglich. Das runde  
30 Blechgehäuse besitzt auf jeder Seite einen Kontakt und kann somit nicht einfach mit  
einem IC verbunden werden.

Li-Polymerbatterien werden in der Regel durch Polymer-Aluminium- Verbundfolien verpackt. Das Polymermaterial muss ein thermoplastischer Werkstoff sein, damit er sich bei niedrigen Temperaturen verschweißen lässt. Die Siegelnaht muss dabei eine Breite von einigen Millimetern haben um den Dichtheits- und Zuverlässigkeitsanforderungen zu genügen. Bei sehr dünnen Batterien wirkt sich die Dicke dieser Verkapselung negativ auf die Gesamtenergiedichte aus. Jede Batterieform benötigt eigene Werkzeuge zur Versiegelung, so dass neue Formen die Anschaffung neuer Werkzeuge erfordern, wodurch die Kosten bei kleineren Stückzahlen stark steigen. Die JP 2001266952 beschreibt ein Verfahren zum Laminieren des Randbereichs von Li-Polymerbatterien. Aus der DE 010147562 A1 ist eine Vorrichtung zum Versiegeln von Flachbatterien bekannt. Die US2003/0031926 A1 betrifft das Anordnen von Durchführungen in Polymer-Packages für Li-Flachbatterien.

Es ist eine Vielzahl von Lösungen vorgeschlagen worden, Batterien auf Substraten durch Dünnschichtprozesse abzuscheiden. Es werden PVD, CVD und reaktive PVD-Verfahren sowie Maskentechnologien eingesetzt. Hierbei müssen sehr aufwendige Neuentwicklungen durchgeführt werden, und die kontinuierliche Steigerung der Energiedichte in der konventionellen Batteriefertigung kann nicht genutzt werden. Die vakuumtechnische Herstellung der Batterieschichten, insbesondere des Elektrolyten dauert sehr lange und ist deshalb teuer. Dünnschichtbatterien übersteigen die Energiedichte heutiger Polymerbatterien. Die Gesamtenergie ist aber klein, da nur sehr dünne Batterien (mit Abmessungen von einigen Mikrometern) zyklenstabil sind. Für höhere Speicherkapazitäten müssen viele derartige Batterien übereinandergestapelt werden, was die Kosten wiederum stark erhöht. Aus der US6,558,836 ist eine Struktur von Dünnschichtbatterien bekannt. Die US2002/0071989 offenbart das Verkapseln von Dünnschichtbatterien. Die US 6,197,450 betrifft das Einbetten von Dünnschichtbatterien in Substrate. Die US 2002/0110733 und die US 2002/0092558 beschreiben mehrlagige Dünnschichtbatterien. Gemäß der Lehre der WO 01/73866 werden Dünnschichtbatterien mit ionengestützten Prozessen abgeschieden. Dieses Verfahren benötigt keine Temperschritte und eignet sich deshalb auch zur Integration auf nicht temperaturstabilen Substraten, z.B. Polymerfolien.

Es ist auch vorgeschlagen worden, Mikrobatterien mit Hilfe von Drucktechniken herzustellen, zum Beispiel mit Tintenstrahldrucken, siehe WO 01/80338.

In der Patentliteratur sind mehrere Beschreibungen vorhanden, wie die  
5 Batterieintegration mit dem Halbleiter für eine effektive Kontaktierung und Anschluss an das integrierte Batteriemanagement genutzt werden können. So betrifft die JP 2002/291176 die Anschlussbelegung der Batterie im IC-Gehäuse, und die US 6,432,577 offenbart eine Mikrobatterie, die komplett zwischen zwei Si-Chips integriert ist. Die aktiven Massen befinden sich dabei in wabenförmigen Si-Strukturen. Die  
10 Abdichtung erfolgt durch einen Wafer-Bond oder durch einen Epoxy-Dichtring.

Aufgabe der Erfindung ist es, Batterien auch mit sehr kleinen Abmessungen bereitzustellen, die eine den Dichtigkeitsanforderungen von Lithiumbatterien genügende Abdichtung/Verkapselung aufweisen, wobei die Abdichtung bzw. Verkapselung aber  
15 derart wenig zum Gesamtgewicht bzw. der Gesamtdicke der Batterien beitragen soll, dass die erzielbare Gesamtenergiedichte bzw. Kapazität pro Volumen bzw. Gewicht der Gesamtbatteriekörper im wesentlichen nicht oder nur kaum davon beeinflusst wird. Der Einsatz von Werkzeugen, die in Abhängigkeit von der Größe der herzustellenden Batterien neu konstruiert bzw. ausgetauscht werden müssen, um die Verkapselung  
20 herzustellen, soll vermieden werden. Die Verkapselung soll so ausgestaltet werden können, dass die Batterien bei Bedarf unmittelbar auf einem elektrischen Bauelement angeordnet werden können oder in dieses integriert sind. Sie soll sich aber auch für übliche Folienbatterien eignen, insbesondere in Lithium-Technologie. In einer spezifischen Ausgestaltung sollen die erfindungsgemäßen Batterien für Chipkarten  
25 geeignet sein, wofür ihre Gesamtdicke unter 0,6 mm liegen muß.

Die Aufgabe der Erfindung wird durch die Bereitstellung einer Batterie mit den üblichen Batterieelementen wie Kathode, Anode, Separator/Elektrolytschicht gelöst, die sich in Form von in der Regel flexiblen, einzelnen oder bereits zusammenlaminierten,  
30 selbsttragenden oder von einem Hilfsträger abgezogenen Schichten oder Folien mit einer Einzelschichtdicke von vorzugsweise 10µm oder darüber in entsprechender Reihenfolge auf einem elektrisch nicht leitenden Substrat befinden, wobei die Elektroden mit geeignet ausgebildeten Stromableiterschichten in Kontakt stehen. Die Batterie ist in einer ersten Ausgestaltung dadurch gekennzeichnet, dass sie eine erste

Abdeckschicht aus einem ersten, gegenüber dem verwendeten Elektrolyt- und Elektrodenmaterial beständigen, elektrisch isolierenden Material, das aus der Gasphase oder in Form einer Flüssigkeit oder viskosen Paste aufgebracht wurde, und vorzugsweise eine zweite Abdeckschicht aus entweder einem Material wie  
5 voranstehend beschrieben oder einem zweiten, elektrisch leitfähigen Material, z.B. einem Metall oder einer Legierung, das ebenfalls aus der Gasphase oder in Form einer Flüssigkeit oder viskosen Paste aufgebracht wurde, aufweist, die zusammen mit dem Substrat und, sofern vorhanden, (einer) weiteren Komponente(n), eine Verkapselung bildet/bilden, durch die die Batterie gegenüber der Außenwelt abgedichtet bzw. isoliert  
10 ist. In einer zweiten Ausgestaltung sind die Batterie-Elemente zwischen dem elektrisch nicht leitenden Substrat sowie einem zweiten Substrat angeordnet, und die offenen Randbereiche zwischen diesen Substraten sind durch die eine oder die beiden oben genannten Abdeckschicht(en) verschlossen. Die Abdeckschicht(en) besitzen Ausnehmungen oder Öffnungen, über die die Stromableiter der Batterie mit den  
15 äußeren Batteriekontakten in Verbindung stehen. Diese Ausnehmungen oder Öffnungen sind mit einem elektrisch leitenden Material, vorzugsweise mit Metall, gefüllt und damit vollständig abgedichtet.

Die einzelnen Elektroden- bzw. Separator-/Elektrolytschichten oder Folien bestehen aus  
20 dem elektrochemisch aktiven bzw. aktivierbaren Material sowie ggf. einer Polymermatrix (z.B. häufig bei üblichen Folienschichten und/oder bei mit Drucktechniken vorstrukturierten Schichten) und/oder weiteren Hilfsstoffen. Unter dem Ausdruck "elektrochemisch aktives bzw. aktivierbares Material" sollen Materialien verstanden werden, die als aktive Batteriekomponenten eingesetzt werden, also vor  
25 allem elektronenleitende Materialien für die Elektroden und ionenleitende Materialien für Elektrolytschichten. Die "aktiven" bzw. "aktivierbaren" Materialien der Separatorschichten müssen nicht zwingend leitfähig sein; diese Schichten umfassen oder bestehen aus Materialien, die den Durchtritt ionenleitender Flüssigkeiten bzw. der Ionen darin ermöglichen. Auch diese Materialien sollen erfindungsgemäß unter den  
30 Ausdruck "aktive" bzw. "aktivierbare" Materialien fallen. Durch Ankontaktierung der Batterie wird das elektrochemisch aktivierbare Material dann aktiviert.

Für das Aufbringen der Abdeckschicht(en) bieten sich die Methoden des sog. Wafer-Level-Packaging an. Unter diesem Ausdruck ist die Anwendung von Verfahrensschritten zu verstehen, wie sie vor allem bei der Herstellung und Strukturierung von Kontakt- und Verkapselungsschichten auf Halbleiterchips im Wafer-  
5 Verband, d.h. als scheibenförmiges Substrat gängig sind. Insbesondere sind hierunter Techniken zu verstehen, die das Aufbringen dünner und sehr dünner Schichten aus flüssiger Phase oder Gasphase umfassen, wie Beschichtungsverfahren (z.B. Aufschleudern, Tauch- oder Sprühbeschichtung von mehr oder weniger viskosen Flüssigkeiten) sowie Plasma-, Vakuum- und ionengestützte Abscheideverfahren. Die  
10 aufgebraute(n) Abdeckschicht(en) wird/werden, soweit nötig, anschließend durch Strukturierungsschritte an den Stellen mit Öffnungen versehen, an denen sich die Stromableiterkontakte der Batterie befinden. Die Öffnungen werden durch Einbringen von Metall oder anderem elektrisch leitendem Material wieder verschlossen, das den Stromfluss zwischen den Stromableitern und äußeren Batteriekontakten ermöglicht. Dieses Material kann ggf. auch in Form einer (strukturierten) Beschichtung größere  
15 Bereiche der Abdeckschichten bedecken und dabei z.B. als Kontakt auch zu weiteren Komponenten oder zur Verbindung der gleichgerichteten Pole einer Mehr- oder sogar Vielzahl von parallel oder seriell geschalteten Batterien auf demselben Substrat eingesetzt werden.

20 Durch die Kombination des Einsatzes der in den letzten Jahren weit entwickelten, hochautomatisierbaren, materialsparenden und extrem effizienten Folientechnologie der Batteriefertigung mit den Prozessen des Wafer-Level-Packaging für das Versiegeln der Batterien, die schneller sind als die konventionelle Siegeltechnologie und  
25 formunabhängig in universell einsetzbaren Vorrichtungen ablaufen, gelingt es, schnell und unaufwendig ein miniaturisiertes und formflexibles Package mit optimierter Leistungsdichte herzustellen. Insbesondere bei der Verwendung von Plasma-, Vakuum- und ionengestützten Verfahren können viele Materialien mit sehr guten Barriereigenschaften und sehr hoher mechanischer Stabilität und Haftung eingesetzt  
30 werden.

Mit der vorliegenden Erfindung ist es durch die Verbindung des Einsatzes etablierter Batterietechnologien mit einer integrierten Gehäusetechnologie insbesondere auch möglich, Chip-große Mikrosysteme von wenigen mm<sup>3</sup> bereitzustellen. Das bereits

vorhandene Substrat der elektronischen Schaltung bzw. der Halbleiterchip dient dabei gleichzeitig als Unterseite des Gehäuses, die Oberseite des Gehäuses der Batterie wird durch eine nur wenige  $\mu\text{m}$  dicke Beschichtung (Verkapselung) oder auch beispielsweise durch ein weiteres Substrat für einen gestapelten Aufbau von mehreren Batterien oder einer Batterie in Kombination mit einem oder mehreren anderen Elementen  
5 übereinander realisiert. Die Substrate können z.B. Si-Chips in Form aktiver Halbleiterschaltungen, partiell elektrisch leitfähige Substrate oder Substrate mit Solarzellen sein. Beim Vorhandensein von zwei Substraten dienen diese gleichzeitig der Verkapselung von Ober- und Unterseite der Batterie und werden durch eine ein- oder mehrschichtige Verkapselung der Randbereiche wie oben beschrieben zwischen  
10 den Substraten geschlossen. Solche Batterien können beispielsweise zur Energieversorgung eines Halbleiter-Schaltkreises dienen. Eine Kombination aus Solarzelle, Batterie und Halbleiterchip ergibt ein autonomes Mikrosystem. Die elektrische Verbindung zwischen den äußeren Chips und der Batterie erfolgt z.B. durch  
15 eine senkrecht zum Stapelaufbau verlaufende, äußere Kontaktierungsstruktur. Es können bei dieser Ausgestaltung auch Stacks oder andere Anordnungen von übereinander gestapelten Batterien verwendet werden, wobei die Abdeckung einer Batterie als isolierendes Substrat für die nächste dient.

20 Eine derartige Miniaturisierung ist bisher nur bei Dünnschichtbatterien möglich gewesen, die durch vakuumtechnische Abscheidungsverfahren hergestellt werden. Diese Technologie ist aber bedingt durch komplizierte Prozesse und Anlagentechnik sehr teuer und liefert, da die Schichtdicke der Elektroden auf ca.  $1\ \mu\text{m}$  begrenzt ist, nur geringe Kapazitäten. Deren Schichtdicken in den erfindungsgemäßen Batterien liegen  
25 dagegen bei mindestens  $10\ \mu\text{m}$  und sind in weiten Bereichen realisierbar, da die einzelnen Batteriefolien in variablen Dicken erzeugt werden können. Vorzugsweise sind die einzelnen Schichten bis ca.  $50\ \mu\text{m}$  dick, ggf. auch noch dicker. Dagegen kann die Abdeckung in jedem Falle extrem dünn gehalten werden, so dass die erzielbaren Kapazitäten pro Volumeneinheit der Gesamtbatterie sehr niedrig sind.

Nachstehend soll die Erfindung anhand von Figuren und Ausführungsbeispielen näher erläutert werden, worin die Fig. 1 bis Fig. 8 die Herstellung von verkapselten Batterien in einer ersten erfindungsgemäßen Ausgestaltung darstellen, wobei

- 5    Fig. 1                    ein Substrat mit hermetischen Durchkontakierungen und mit einer darauf aufgetragenen Metallisierung von oben (Fig. 1a) und von der Seite (Fig. 1b) zeigt, die als äußerer Kontakt für die einzige oder unterste Elektrode und damit ggf. gleichzeitig als Stromableiter für die erste Elektrode (wenn diese keinen
- 10                            zusätzlichen eigenen Stromableiter aufweist) und außerdem als Kontaktstelle für die Weiterleitung von Strom aus der zweiten Elektrode dienen soll,
- Fig. 1c                zeigt, wie mehrere solcher Metallisierungen zur Herstellung einer Mehrzahl derartiger Batterien auf einem Substrat angeordnet
- 15                            werden können,
- Fig. 2a und 2b        dasselbe Substrat wie Fig. 1a, 1b mit der Metallisierung sowie einer ersten Elektrode zeigen,
- Fig. 3a und 3b        das mit den Komponenten gemäß Fig. 2a und 2b sowie einer Separator-Elektrolytschicht versehene Substrat zeigen,
- 20    Fig. 3c                    ein Substrat mit den gleichen Komponenten wie in Fig. 3a gezeigt veranschaulicht, wobei jedoch die Kontaktstelle für die Weiterleitung von Strom aus der zweiten Elektrode nicht die in Fig. 1 gezeigte Gestalt besitzt, sondern die Form eines Rahmens
- hat, der als Rundum-Kontakt für eine flächendeckende Metallisierung dienen kann,
- 25                            das mit den Komponenten gemäß Fig. 3a und 3b sowie einer Gegenelektrode versehene Substrat zeigen,
- Fig. 5a und 5b        das mit den Komponenten gemäß Fig. 5a, 5b sowie einer als oberer Stromableiter fungierenden Metallfolie versehene
- 30                            Substrat zeigen,
- Fig. 6a und 6b        das mit den Batteriekomponenten versehene Substrat gemäß Fig. 5a 5b zeigen, das mit einer Verkapselungsschicht abgedeckt ist,

- Fig. 7a den in Fig. 6a, 6b dargestellten Aufbau zeigt, dessen Verkapselungsschicht so strukturiert wurde, dass eine Kontaktierungsstelle des oberen Stromableiters freigelegt ist,
- Fig. 7b ein mit mehreren Batteriestrukturen gemäß Fig. 6a, 6b versehenes Substrat zeigt, bei dem die Verkapselungsschichten mehrerer Batteriestrukturen gleichzeitig geöffnet wurden,
- Fig. 8a den in Fig. 7a dargestellten Aufbau zeigt, dessen Stromableiter-Kontaktierungsstelle mit einer Metallschicht belegt ist, die einen Kontakt zur mit der zweiten Durchkontaktierung verbundenen Kontaktstelle herstellt,
- Fig. 8b den in Fig. 7b dargestellten Aufbau zeigt, bei dem die offenen Stromableiterkontakte aller vier Batteriestrukturen mit einer Metallschicht belegt sind,
- Fig. 8c eine Variante zu Fig. 8a zeigt, bei der die Metallschicht nicht nur im Bereich der Kontaktierungsstelle vorhanden ist, sondern die ganze Batterie vollständig abdeckt, und die
- Fig. 9a und 9b die Herstellung von verkapselten Batterien in einer zweiten erfindungsgemäßen Ausgestaltung darstellen, wobei
- Fig. 9a einen vorgefertigten, kompletten Batterie-Folienstapel auf einem Substrat zeigt und
- Fig. 9b die fertig verkapselte Batterie darstellt.
- Weiterhin stellen die Figuren dar:
- Fig. 10a und 10b die Herstellung einer Öffnung zur Separatorfolie/Elektrolytfolie in der Verkapselung zum nachträglichen Einfüllen von Elektrolytlösung,
- Fig. 11 eine Ausgestaltung der erfindungsgemäßen verkapselten Batterie, bei der der obere Stromableiter ein durchgehendes Metallblech ist, das gleichzeitig als Schutzabdeckung dient,
- Fig. 12 eine zwischen zwei nichtleitenden Substraten angeordnete Batterie gemäß der vorliegenden Erfindung ist, und
- Fig. 13a und 13b einen gegenüber Fig. 10 alternativen Vorschlag zum Einbringen von Elektrolytlösung über die Rückseite der Batterie.



Ausgangspunkt für die Erzeugung der erfindungsgemäßen, verkapselten Batterien ist in einer ersten Ausgestaltung der Erfindung eine nach den üblichen Methoden hergestellte Folienbatterie mit einem oder zwei äußeren Stromableitern, den aktiven Massen von Anode und Kathode und dem Elektrolyt, beispielsweise und vorzugsweise eine Li-Polymerbatterie hoher Energiedichte, die großflächig von Rolle zu Rolle hergestellt werden kann. In einer zweiten Ausgestaltung geht man von den einzelnen Elektroden und Elektrolytschichten oder -folien sowie Stromableitern aus, die auf Trägerschichten gehalten oder als freitragende Schichten verwendet werden. Letztere Variante wird nachstehend unter Bezugnahme auf die Figuren 1 bis 8 zuerst beschrieben, und zwar für Batterien, die auf einem Substrat angeordnet und auf ihrer Oberseite sowie seitlich mit einer sehr dünnen Verkapselung versehen werden:

In einem isolierenden Substrat 1, welches z.B. ein Si-Wafer, die Systemträgerfolie einer Chipkarte oder ein flexibles und relativ dünnes Polymersubstrat (vorzugsweise mit einer Dicke von ca. 20 bis 100  $\mu\text{m}$ ) sein kann, werden Batteriekontakte 2a, 2b für beide Pole in Form einer Metallisierung hergestellt, siehe Fig. 1. Die Kontakte zur Weiterleitung können in beliebiger Form nach Bedarf gestaltet sein. Das Substrat besitzt in der dargestellten Ausgestaltung hermetisch dichte Durchkontaktierungen 3, um die Batteriekontakte auf die andere Seite zu überführen. Alternativ können dies z.B. Kontakte sein, die durch eine Oberflächenisolation des Halbleiters führen, um an die darunter liegende Verdrahtung anzukontaktieren, oder die Kontakte können mit Leitbahnen oder Metallisierungen auf der Substratoberfläche seitlich weitergeführt bzw. zu einer anderen Komponente geleitet werden.

Die Metallisierung erfolgt mit Hilfe eines geeigneten Verfahrens, wie es dem Fachmann zur Verfügung steht. Beispiele sind Sputtern, Aufdampfen, galvanisch Verstärken. Alternativ kann auch eine dünne metallische Schicht auf dem Substrat aufgeklebt werden. Als Metall verwendet der Fachmann dasjenige, das er in konventionellen Batterien als den Ableiter in Form von Netzen oder Blechen einsetzen würde. Die Metallisierung erfolgt entweder als durchgehende Schicht, die anschließend strukturiert wird, oder durch eine direkt strukturierende Deponierung, z.B. Siebdruck oder eine Abscheidetechnik wie Sputtern, Bedampfen, unter Verwendung geeigneter Schablonen.

Wie in Abb. 1c gezeigt wird, kann die Metallisierung so strukturiert werden, dass eine Vielzahl von Batterien und ihrer Anschlüsse gleichzeitig auf einem Substrat angeordnet werden kann, z.B. in einer rechteckigen bzw. symmetrischen Anordnung wie gezeigt. Das Strukturieren kann chemisch oder physikalisch erfolgen, z.B. durch Naß- oder  
5 Trockenätzen, z.B. reaktivem Ionenätzen, oder mit Hilfe einer Semiadditivtechnik.

In Fig. 2 ist der nächste Schritt gezeigt, bei dem die erste Elektrode 4 auf die Batteriekontakte auflaminiert wird. In dieser Ausgestaltung kann der Batteriekontakt gleichzeitig die Funktion der untersten Stromableiterlage übernehmen; bei Bedarf oder  
10 wenn gewünscht (z.B., wenn bereits vorlaminierte, mit eigenen Stromableitern versehene Batterieelemente bzw. Elektroden eingesetzt werden) kann zwischen der Metallisierung und der ersten Elektrode aber auch noch ein zusätzlicher Stromableiter vorhanden sein bzw. aufgebracht werden. Die Elektrodenschicht (Anode oder Kathode) kann z.B. auf einem Hilfsträger bzw. auf einer Trägerfolie abgeschieden und bei Bedarf  
15 bereits vor dem Aufbringen in geeigneter Weise strukturiert worden sein; sie kann aber auch selbsttragend sein. Die Elektrode ist aus dem hierfür geeigneten Elektrodenmaterial hergestellt, wie aus dem Stand der Technik bekannt. Das Elektrodenmaterial kann in Kombination mit einer organischen Matrix und/oder mit verschiedenen funktionalen Zusätzen, z.B. zur Erhöhung der Leitfähigkeit, oder, bei  
20 ausreichender Flexibilität des verwendeten anorganischen Materials, ohne Zusatz vorliegen. Die ggf. erfolgte Abscheidung auf einem Hilfsträger kann mit beliebigen Verfahren durchgeführt sein, z.B. durch Aufstreichen einer Paste oder mit drucktechnischen Verfahren. Die Schicht kann zuerst durchgehend gebildet und nachträglich wie erforderlich strukturiert werden, z.B. in eine Vielzahl von Rechtecken, wie z.B. für das Beispiel der Fig. 1 bis 8 benötigt. Die Strukturierung erfolgt z.B. durch  
25 subtraktiven Abtrag vom Hilfsträger, was sich mit Hilfe mechanischer Verfahren wie Kratzen, Wasserstrahlbearbeitung, Laserbearbeitung, chem. Ätzen oder dergleichen bewerkstelligen lässt. Alternativ können die Elektrodenschichten durch ein Druckverfahren wie Siebdruck gleich in der richtigen Form aufgebracht werden. Anschließend wird die Elektrode auflaminiert (oder, in selteneren Fällen, mit einem elektrisch leitenden Kleber aufgeklebt), und der Hilfsträger wird, soweit vorhanden, abgezogen. Sind mehrere Batterien in gleicher Höhe auf dem Substrat angeordnet, erfolgt dieser Schritt vorzugsweise gleichzeitig mit allen Batteriestrukturen. Unter dem Ausdruck "Auflaminieren" ist dabei vor allem eine Technik zu verstehen, bei der die  
30

Schichten oder Folien unter Druck und bei erhöhten Temperaturen auf die jeweilige Unterlage aufgebracht werden. Besonders dann, wenn sich organische thermoplastische Polymere in den Schichten befinden, kann dabei eine innige Verbindung mit den Nachbarschichten erfolgen

5

In einer alternativen Ausgestaltung werden die z.B. chipgroßen Elektroden ausgestanzt und (mit oder ohne Hilfsträger) mit einem Chipbonder direkt auf dem Substrat mit Stromableiter einzeln auflaminiert oder gebondet.

10 Fig. 3 zeigt das Aufbringen des Elektrolyten bzw. der Separator-Elektrolytschicht 5. Diese Schicht kann ein in Bezug auf Ionenleitung neutrales, saugfähiges Material sein, das zu einem späteren Zeitpunkt mit Elektrolytlösung befüllt wird, oder es kann sich um einen Festkörperelektrolyten handeln, der mit oder ohne zusätzliche ionenleitende Flüssigkeit als Elektrolytschicht fungiert, wie aus der Technik bekannt. Diese Schicht  
15 kann entweder freitragend sein und nach dem Aufbringen auf der Elektrodenschicht 4 strukturiert werden, oder es erfolgt auf dem Hilfsträger eine Vorstrukturierung. Die hierfür einsetzbaren Verfahren sind die gleichen, die für das Aufbringen (vor allem Laminieren, ggf. auch Kleben) und ggf. für das Strukturieren der ersten Elektrode genutzt werden können und voranstehend für diese beschrieben sind. Statt dessen  
20 können auch fotostrukturierbare Elektrolyte eingesetzt werden, die ganzflächig aufgebracht werden und anschließend durch Belichten und Entwickeln in Größe der einzelnen Batterien strukturiert werden.

Fig. 4 illustriert das Aufbringen der Gegenelektrode 6. Die Herstellung erfolgt mit den  
25 gleichen Verfahrensschritten wie die der ersten Elektrode. Die Elektrodenmaterialien werden vom Fachmann in geeigneter Weise gewählt.

Wie aus Fig. 5 ersichtlich, erfolgt sodann das Aufbringen des oberen Stromableiters 7. Dies kann z.B. durch Auflaminieren von vorstrukturierten Metallfolien erfolgen, die ggf.  
30 auch wieder auf einem Hilfsträger aufgebracht sein können, oder durch Strukturieren einer durchgehenden, selbst tragenden Schicht oder aber auch strukturierte Deponierung (Bedampfung, Siebdruck und andere Verfahren) direkt auf die Gegenelektrode. Bezüglich der letztgenannten Verfahren wird auf die Ausführungen zum Aufbringen der ersten Batteriekontakte (2a, 2b) verwiesen.

In Fig. 6 ist das Aufbringen einer Verkapselungs- bzw. Passivierungsschicht 8 dargestellt.

- 5 Vor dem Aufbringen der Passivierung kann bei Bedarf eine Trocknung des Batteriesubstrats in einem Inertgasofen erfolgen. Die Passivierung hat in der Regel eine ganz entscheidende Bedeutung für die Zuverlässigkeit und Haltbarkeit der Batterie. So darf im Fall von Li-Ionenbatterien keine Feuchtigkeit, kein Sauerstoff, Stickstoff oder  $\text{CO}_2$  mit den Elektroden oder dem Elektrolyten in Berührung kommen. Es muß also eine
- 10 Beschichtung erfolgen, die eine äußerst geringe Permeationsrate für diese Spezies aufweist. Anforderungen an die Dichtheit können in besonderen Fällen mit einer einzigen Schicht realisiert werden; in der Regel empfiehlt sich jedoch ein Mehrschichtaufbau, insbesondere ein solcher aus zwei Schichten. Im letzteren Fall muss nur die erste Schicht elektrisch isolierend sein, während im weiteren Schichtstapel
- 15 auch Metalle eingesetzt werden können.

- Selbstverständlich muss jede Schicht der Passivierung mit Verfahrensschritten aufgebracht werden, bei denen die Substrattemperatur so klein bleibt, dass die Batterie nicht geschädigt wird. Empfehlenswert ist es in der Regel, eine Höchsttemperatur von
- 20 80-120°C im wesentlichen einzuhalten und höchstens kurzzeitig zu überschreiten. Jedoch sind manche Batteriesysteme speziell für höhere Temperaturen ausgelegt und damit bis ca. 200 °C Verarbeitungstemperatur geeignet.
- Aufgrund der Empfindlichkeit der Li-Batterien sollten die in den Fig. 1 bis 5 beschriebenen Prozesse bei der Herstellung solcher Batterien alle unter
- 25 Innertgasbedingungen oder im Vakuum erfolgen. Für Wafer-Prozesse können die üblichen, unter Vakuum arbeitenden Handlingmaschinen und Ausrüstungen verwendet werden. Soweit die Erfindung auf weniger empfindliche Batterien angewendet werden soll, sind diese Vorgaben natürlich nicht zwingend.

- 30 Da während der ersten Zyklen eine Gasung der Batterie auftreten kann, ist es empfehlenswert, die Batterie zunächst mit zusätzlichem flüssigem Elektrolyten zu füllen, falls dies vorgesehen ist, dann unter Innertbedingungen (z.B. im Trockenraum) zu formieren und im Vakuum zu lagern, um alle Gasreste zu beseitigen und erst im Anschluss daran zu verkapseln. Zu diesem Zweck werden alle Batterien auf einem

Substrat mit einem Kontaktadapter ankontaktiert. Bei sowohl bei Primär- als auch bei Sekundärbatterien ist auch eine Voralterung der Batterie (Lagerung bei erhöhten Temperaturen) möglich, bevor die Passivierung hergestellt wird. Eine Alternative zu diesem Vorgehen ist im Zusammenhang mit der Beschreibung der Figur 10 erläutert.

5

Für die oder mindestens für die erste Abdeckschicht muss ein Material verwendet werden, welches gegenüber dem verwendeten Elektrolyten und den verwendeten Elektroden beständig ist. Das Material wird aus einer mehr oder weniger viskosen, flüssigen Phase oder der Gasphase aufgebracht. Möglich ist z.B. das Aufdampfen von Parylen, die Plasmapolymerisation verschiedener anorganisch-organischer Barrierschichten, die Abscheidung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_y\text{N}_x$ , bei relativ geringen Temperaturen (empfehlenswert: bei oder unter  $80^\circ\text{C}$ ), Aufschleudern, Tauch- und Sprühbeschichtung von Epoxidharzen und deren UV-Härtung, aber auch von anderen Materialien, die elektrisch nichtleitend, temperaturbeständig und strukturierbar sind, letzteres vorzugsweise photostrukturierbar mit Hilfe von UV-Licht oder anderen Strahlungsquellen.

10

15

20

25

30

Die erste oder einzige Passivierungs- oder Verkapselungsschicht sollte eine gute Haftung zu Substrat und Batterie besitzen und eine gute mechanische Stabilität und Elastizität aufweisen, um Dehnungen aufnehmen zu können, die sich durch geringfügige Volumenveränderungen der Batterie beim Zyklen oder Lagern ergeben können. Die Dicke der Passivierung liegt vorteilhaft zwischen 1 und ca.  $100\text{ }\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt zwischen 2 und ca.  $30\text{ }\mu\text{m}$ . Da es in vielen Fällen unvermeidlich ist, dass die Schichten Poren aufweisen, wird zur Vermeidung von möglichen Lecks auf der ersten Passivierungs- oder Verkapselungsschicht vorzugsweise mindestens eine zweite Schicht aufgebracht. Hier können auch elektrisch leitfähige Schichten verwendet werden, die wie oben für die Ableiterschichten beschrieben auf der ersten Passivierungsschicht abgeschieden werden können. Vorzugsweise erfolgt eine Bedampfung mit Aluminium; es kann aber auch ein Sputter- oder anderes Verfahren und/oder ein anderes Metall oder eine Mischung/Legierung von Metallen verwendet werden. Gegebenenfalls kann statt dessen eine zweite isolierende Passivierungsschicht aus den oben beschriebenen Materialien aufgebracht werden. Bei Bedarf oder auf Wunsch können sich eine oder mehrere elektrisch leitende und/oder isolierende Schichten anschließen. Sinnvoll ist eine Schichtfolge von zuerst zwei elektrisch

isolierenden Schichten, auf die erst eine Metallisierung und dann eine abschließende Polymerschicht aufgebracht werden.

Wenn die Abscheidung der hermetischen Verkapselung im Vakuum erfolgt, wird nach dem Ausschleusen gleichzeitig der für die Funktion der Batterie günstige Anpressdruck durch den Luftdruck erzielt.

Das Verkapseln geschieht vorzugsweise durch Aufbringen einer durchgehenden Schicht über die seitlichen und oberen Flächen der Batterie hinweg, so dass die Verkapselungsschicht zusammen mit dem Substrat eine vollständige und dichte Umhüllung um die Batterieelemente schafft. In dieser bevorzugten Ausgestaltung müssen nachträglich Wege für die Kontakte geschaffen werden. Wie in Fig. 7 dargestellt, werden hierfür zunächst Öffnungen in der Verkapselungsschicht hergestellt, welche die Stromableiter 9 freilegt. Bei geschicktem räumlichen Aufbau ist nur eine Öffnung vonnöten. Günstig ist es dabei, wenn die Stromableiter 9 über die eigentliche Batterie hinausragen, so dass bei einem z.B. mechanischen Freilegen der Kontakte durch die Öffnung 10, welches mit einem Sägeschnitt oder dgl. erfolgen kann, die aktiven Bereiche der Batterie weiterhin vollständig verkapselt bleiben.

Das Öffnen der Passivierung kann durch beliebige geeignete Verfahren erfolgen. Günstig sind beispielsweise Plasmaprozesse wie reaktives Ionenätzen, Ionenbeschuß, nasschemisches Ätzen oder mechanische Verfahren (Fräsen, Wafersäge, Wasserstrahl) oder eine Bearbeitung mittels Laser. Da es sich um einen geschichteten Aufbau handelt, können auch mehrere Verfahren nacheinander angewendet werden. Auf diese Weise kann z.B. auch das Freilegen einer größeren Fläche des Metalls im Vergleich zu der Isolatorlage in einer eine metallische Schicht enthaltenden Verkapselung erzielt werden, um elektrische Kurzschlüsse beim Herstellen der Kontaktierung zu vermeiden. Wird beispielsweise die Öffnung mit einer Wafersäge oder Fräse herbeigeführt, lassen sich durchgehende Gräben 10 erzeugen, die die Kontakte gleich mehrerer Batterien öffnen, wie in Abb.7b gezeigt ist. Beim Naß- oder Trockenätzen ist ein Lithographieschritt zur Übertragung des Kontaktbildes notwendig. Hier können in einfacher Weise Maskenprozesse eingesetzt werden, da nur jeweils 2 Kontakte pro Batterie benötigt werden und sich somit alle Toleranzen der Justierung und Abmessungen der Einzelbatterien ohne weiteres ausgleichen lassen.

Über die erzielten Öffnungen erfolgt anschließend eine elektrische Ankontaktierung, wie in Fig. 8 gezeigt. Hierfür werden Metalle 11 abgeschieden und strukturiert, die eine Verbindung zwischen den Stromableiterkontakten 9 und den eigentlichen  
5 Batteriekontakten 2a, 2b oder 3 herstellen. Dies kann durch Aufdampfen oder Sputtern von Metallen oder Legierungen wie Al, TiW, Cu erfolgen. Die Strukturierung erfolgt in bekannter Weise, z.B. durch Lithographie oder Schwebemasken. Auch möglich ist das Bonden von Drahtbrücken.

10 Eine bessere Hermetizität der Verkapselung kann erreicht werden, wenn die Batterie möglichst vollständig mit einer Metallschicht eingekapselt ist. Dazu wird, wie in Fig. 3c gezeigt, in der unteren Metallisierungslage auf dem Substrat nicht nur ein Kontakt für die obere Elektrode angelegt, sondern eine rahmenförmige Metallisierung 2b' um die Metallisierung 2a (Fig. 1) herumgelegt. Auf die elektrisch isolierende  
15 Passivierungsschicht 8 (Fig. 6) wird dann nicht nur eine kleine Kontaktierungsfahne 11 (Fig. 8a) für den oberen Kontakt aufgebracht, sondern eine komplette Metallisierung, die die ganze Batterie abdeckt und sich mit dem unteren Metallisierungsrahmen 2b' am Rand verbindet, wie in Fig. 8c gezeigt ist. Bis auf den kleinen Bereich der Durchführung des unteren Elektrodenkontakts ist damit die Batterie nahezu vollständig in eine  
20 Metallschicht eingekapselt, was die Permeationsrate für Gase und Flüssigkeiten der Umgebung wesentlich reduziert.

In Fig. 9 ist eine alternative Herstellung des Gesamtsystems dargestellt, wobei die elektrochemisch aktiven Elemente (Anode, Elektrolyt, Kathode), gegebenenfalls bereits  
25 zusammen mit Stromableitern (in Fig. 9 als weiße Balken ohne Bezifferung dargestellt), in einem vorlaminieren Folienstapel eingesetzt werden. Dieser ist in Fig. 9a mit 14 bezeichnet. Der Stapel wird in Batterien geeigneter Größe vereinzelt, vorzugsweise in chipgroße Einzelbatterien, und diese werden auf das Trägersubstrat aufgebracht. Dies kann durch ein gängiges Verfahren erfolgen, beispielsweise durch Laminieren oder  
30 durch Kleben. Statt dessen kann der Folienstapel ganzflächig auf das Trägersubstrat oder den Wafer aufgebracht und anschließend in Batterien geeigneter Größen, z.B. in Chipgröße, vereinzelt werden. Wiederum können gängige Verfahren eingesetzt werden, beispielsweise Fräsen, Wafersägen, Wasserstrahl-Bearbeitung, Laserbearbeitung oder dgl.. Dabei ist es empfehlenswert, dass möglichst an mindestens einer Batterieseite

schräge Kanten 15 hergestellt werden. Anschließend wird der gesamte Batteriestapel durch Schichtdeponierung wie oben im Zusammenhang mit den Erläuterungen zu Fig. 7 beschrieben verkapselt. Für die Verfahren zum Aufbringen der Verkapselungsschicht(en) sowie die dafür einsetzbaren Materialien gilt das voranstehend Gesagte. Es können bei Bedarf dabei auch unterschiedliche Materialien an den Flanken 16 und auf der Oberseite 17 verwendet werden. So kann die Randisolation 16 z.B. auch durch Dispensieren erfolgen. Bei diesem Verfahren handelt es sich um das Aufbringen einer wulstartigen Polymerschicht aus einer Kanüle, die entlang aller Batterieränder bewegt wird. Das Material wird dabei so aufgebracht, dass eine vollständige Benetzung des Batterierands mit Polymer vom Substrat bis zur Oberkante der Batterie erfolgt. Anschließend werden in diese seitlichen Verkapselungsschichten wie oben erläutert Öffnungen strukturiert, die das Ankontaktieren der Stromableiterfolie ermöglichen. Dabei liegen jeweils alle Öffnungen übereinander, die zum positiven Batteriekontakt (18) oder negativen Batteriekontakt (19) gehören. Anschließend werden die elektrischen Verbindungen zwischen den einzelnen Stromableiterfolien und den Batteriekontakten 2a, 2b, 3 durch Aufbringen von strukturierten Metallschichten 11 hergestellt, ebenfalls wie oben beschrieben.

Erfolgt die Strukturierung der Kontaktöffnungen über eine Maskenlithographie, sollten in Richtung der übereinanderliegenden Stromableiterfolien sehr genaue Toleranzen eingehalten werden. Günstig ist deshalb eine Strukturierung der Chipbatterien auf dem gemeinsamen Substrat mit hoher Genauigkeit. Beim Montieren vorher vereinzelter Batterien auf dem Substrat müssen nämlich sehr hohe Justiergenauigkeiten eingehalten werden. Da alle Batterien an der gleichen Seite ankontaktiert werden können, muss diese Toleranz nur in einer Richtung eingehalten werden. Ein Beispiel: Bei einer Dicke der Stromableiterfolie zwischen 10 und 20  $\mu\text{m}$  und einem Böschungswinkel der Batterie von  $60^\circ$  sollte die Justiergenauigkeit besser  $\pm 3 \mu\text{m}$  sein.

In Fig. 10 ist eine Variante der vorliegenden Erfindung dargestellt, bei der Elektrolytflüssigkeit erst in die Batterie eingefüllt werden soll, wenn die Batterie bereits verkapselt ist. Wie aus Fig. 10a ersichtlich, kann in diesem Fall gleichzeitig mit dem Öffnen der Kontakte (Fig. 7, 10) oder auf Wunsch auch davor oder danach eine Öffnung 12 bis zur Elektrolyt/Separatorfolie hergestellt werden. Das Verschließen der Elektrolytöffnung erfolgt nach dem Einfüllen mit einer zusätzlichen Abscheidung 13



eines Polymers oder Metalls, oder gleichzeitig mit der Abscheidung der Kontaktmetalle 11 (Fig. 8), siehe Fig. 10b. Weil die Batterie in dieser Ausgestaltung der Erfindung zum Zeitpunkt der Verkapselung frei von Elektrolytlösung und damit von leichtflüchtigen Lösemitteln ist, können für alle vorhergehenden Schritte höhere Prozesstemperaturen angewendet werden. Solche Temperaturen sind natürlich auch immer dann möglich, wenn die Batterie völlig lösungsmittelfrei arbeitet, also eine reine Festkörperbatterie ist.

Alternativ kann zum Befüllen der Batterie mit Flüssigelektrolyt z.B. ein Loch 30 im Substrat 1 vorgesehen sein, welches sich durch die untere Metallisierung 2a (siehe Fig. 1) fortsetzt. Diese Alternative ist in den Fig. 13a und 13b gezeigt. Nachdem die Batterie vollständig aufgebaut und verkapselt ist, wird der Elektrolyt von der Rückseite eingefüllt. Der Elektrolyt bereitet sich durch die Elektrodenschicht 4 (Fig.2) aus und tränkt den Separator 5 (Fig. 3) und die obere Elektrodenschicht 6 (Fig.4). Anschließend wird das Loch hermetisch verschlossen (Fig. 13b). Dies erfolgt vorzugsweise durch Löten, indem z.B. eine Lotkugel 31 oder eine lotbeschichtete Polymerkugel 31 in der metallisierten Öffnung eingebracht wird und durch einen Wärmeimpuls verlötet wird. Dies kann u.a. durch Laserlöten realisiert werden. Durch den kurzzeitigen Wärmeeintrag erfolgt keine Aufheizung der Batterie. Durch genaue Dosierung der Lotmenge gelangt auch kein Lot bis zur Batterie oder zum Elektrolyt. Alternativ ist eine Abdichtung durch Mikroschweißen, Mikronieten oder auch Kleben möglich. Es können natürlich auch zwei Löcher verwendet werden, wobei die Befüllung über ein Loch erfolgt, während die Luft über das andere Loch entweichen kann.

Fig. 11 zeigt einen alternativen Aufbau. In dieser Ausgestaltung besitzt die obere Stromableiterfolie die Gestalt eines durchgehende Metallblechs, welches gleichzeitig als obere Verkapselung genutzt wird. Es muss somit lediglich am Rand eine elektrisch isolierende Verkapselung 21 aufgebracht werden. Dies kann durch Dispensieren oder alle anderen genannten Verfahren (Abb. 6, Abb.9) erfolgen.

In Fig. 12 ist ein gestapelter Aufbau, bestehend aus einer Batterie 14, die zwischen zwei Substraten 1 angeordnet ist, dargestellt. Die Batterie hat in dieser Figur mehrere Schichtungen; selbstverständlich ist auch eine Batterie aus nur einer Elektrolytfolie mit zwei Elektroden möglich. Die Substrate können beispielsweise Si-Chips in Form aktiver Halbleiterschaltungen, partiell elektrisch leitfähige Substrate oder Substrate mit

Solarzellen sein. Die Substrate dienen der Verkapselung und werden durch eine Verkapselung des Randbereichs zwischen den Substraten geschlossen, wie sie voranstehend für oben unabgedeckte Batterien beschrieben wurde. Es wird deshalb auf die voranstehenden Ausführungen zum Verkapseln mit einer Verkapselungsschicht 24, 5 den dafür eingesetzten Methoden und Materialien und zum Öffnen und Wiederverschließen der Verkapselungsschicht(en) verwiesen. Die mit Metall gefüllten Öffnungen 18, 19 dienen der Ankontaktierung der einzelnen Stromableiterfolien. Solche Batterien können beispielsweise zur Energieversorgung von Halbleiter-Schaltkreisen dienen. Die Kombination aus Solarzelle, Batterie und Halbleiterchip ergibt ein 10 autonomes Mikrosystem. Die elektrische Verbindung zwischen den äußeren Chips und der Batterie kann durch eine senkrecht zum Stapelaufbau verlaufende, äußere Kontaktierungsstruktur 23 erfolgen.

\* \* \*